

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-348523

(43)Date of publication of application : 18.12.2001

(51)Int.Cl.

C09D 17/00

B41J 2/01

B41M 5/00

C09C 1/48

C09C 3/10

C09D 11/00

(21)Application number : 2000-168347

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 06.06.2000

(72)Inventor : MARUYAMA KAZUNORI

HIRASA TAKASHI

HISA HIDEYUKI

(54) AQUEOUS PIGMENT DISPERSION, INK JET RECORDING LIQUID AND METHOD FOR INK JET RECORDING USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an excellent ink jet recording liquid capable of providing prints excellent in gloss and rub resistance while maintaining a good printing density and good discharge properties of the ink.

SOLUTION: This aqueous pigment dispersion is characterized in that carbon black has ≤ 18 nm average primary particle diameter, ≤ 120 cm³/100 g DBP oil absorption volume, ≤ 30 nm aggregate diameter and a value (SD/Dagg) obtained by dividing the standard deviation(SD) of the distribution of the aggregate diameter by the aggregate diameter (Dagg) is ≤ 0.4 in the aqueous pigment dispersion comprising the carbon black and water. The ink jet recording liquid uses the aqueous pigment dispersion.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-348523
(P2001-348523A)

(43) 公開日 平成13年12月18日 (2001. 12. 18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 9 D 17/00		C 0 9 D 17/00	2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	E 2 H 0 8 6
B 4 1 M 5/00			B 4 J 0 3 7
		C 0 9 C 1/48	4 J 0 3 9
C 0 9 C 1/48		3/10	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-168347(P2000-168347)

(22) 出願日 平成12年6月6日(2000. 6. 6)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 丸山 和則

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市事業所内

(72) 発明者 平佐 崇

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 曉司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性顔料分散液、インクジェット記録液及びこれを用いたインクジェット記録方法

(57) 【要約】

【課題】 良好な印字濃度、インクの吐出性を保持したまま、光沢、耐擦過性にも極めて優れた印字物を得ることが可能な優れたインクジェット記録液を提供する。

【解決手段】 カーボンブラックと水とを含有する水性顔料分散液において、該カーボンブラックが、平均一次粒子径が18nm以下、DBP吸油量が120cm³/100g以下、凝集体径が30nm以下であって、かつ凝集体径分布の標準偏差(SD)を凝集体径(Dagg)で割った値(SD/Dagg)が0.4以下であることを特徴とする水性顔料分散液、これを用いたインクジェット記録液。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 カーボンブラックと水とを含有する水性顔料分散液において、該カーボンブラックが、平均一次粒子径が 18 nm 以下、DBP 吸油量が 120 cm³/100 g 以下、凝集体径が 30 nm 以下であって、かつ凝集体径分布の標準偏差 (SD) を凝集体径 (D_{agg}) で割った値 (SD/D_{agg}) が 0.4 以下であることを特徴とする水性顔料分散液。

【請求項 2】 カーボンブラックの平均分散粒子径が 200 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の水性顔料分散液。

【請求項 3】 水性顔料分散液がさらに高分子系分散剤を含むことを特徴とする請求項 1～2 に記載の水性顔料分散液。

【請求項 4】 請求項 1～3 に記載の水性顔料分散液を用いることを特徴とするインクジェット記録液。

【請求項 5】 請求項 1～3 に記載の水性顔料分散液を、支持体上にインク受容層を設けてなる記録用シートに対して記録することを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項 6】 記録用シート表面の 60° における光沢度が 10 グロスユニット以上であることを特徴とする請求項 5 に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 7】 記録用シートのインク受容層が多孔質層であって、該多孔質層の平均細孔径を、記録液中のカーボンブラックの平均分散粒子径で除した値が 2 未満であることを特徴とする請求項 5～6 に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 8】 記録用シートのインク受容層が白色顔料を含んでなり、該白色顔料の平均粒子径を、記録液中のカーボンブラックの平均分散粒子径で除した値が 2 未満であることを特徴とする請求項 5～7 に記載のインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は水性顔料分散液、これを用いたインクジェット記録液、及びこの記録液を記録用シートに記録するインクジェット記録方法に関するものであり、更に詳しくは吐出性、保存安定性に優れ、かつ印字濃度、印字面の光沢、印字面の耐擦性の全てに優れた印字物を得ることができるインクジェット記録液及びインクジェット記録方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、インクジェット記録用の記録液としては酸性染料や直接染料を水性媒体中に溶解した水性インク、あるいは、油溶性染料を有機溶剤中に溶解した溶剤系インクが使用されている。溶剤系インクは溶剤を使用するため、環境安全面で問題があり、オフィスや家庭などでの使用は適さないなど用途が限定されている。一方、一般的な水性インクは水溶性色素（染料）を使用

しており、記録物の耐水性、耐光性が不十分であるという問題を抱えている。この問題点を改良するため、色材として耐水性、耐光性に優れた顔料を用い、顔料を水性媒体中に分散した水性顔料分散インクが一部で用いられている。インクジェット記録用の水性顔料分散インクは吐出安定性、保存安定性を確保するために、他の顔料インクに比べて分散剤樹脂の添加量が極めて少なく、印字後に記録面を擦ったときに印字塗膜が剥がれたり、周囲を汚損したりして記録物が損なわれてしまう、いわゆる耐擦過性に劣るという問題があった。特にワイドフォーマットあるいはラージフォーマット等と呼ばれる、軽印刷用途向けの大判プリンタは、ポスターなどの屋外掲示物の印刷用途に供されることから、該用途のインク、記録シートに対しては家庭・事務用途に比して更に高度の耐光性、耐水性が要求される。このため、かかるプリンタにおいては、紙や樹脂フィルム等の支持体表面にインク受容層を具備した記録シートに対して、水性顔料分散インクで以って記録する記録方法が採用されつつある。しかし、顔料分散インクを用いてかかる記録シート、特に表面光沢を有する光沢フィルム、光沢紙に印字する場合に、印字濃度、耐光性、耐水性に優れた記録物は得られるものの、色素である顔料が記録シート表面上に残ってインク受容層にはほとんど浸透しないため、インク受容層に浸透する染料インクを用いた場合に比べて、記録面の耐擦過性や光沢に著しく劣るという問題点があった。インク中に高分子分散剤などの水溶性樹脂を大量に添加すれば耐擦過性や光沢を向上させることはできるが、インクジェット記録用インクとしての必須条件である吐出安定性が損なわれてしまうという問題があり、従来全てを満足するインクは得られていなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は支持体上にインク受容層を設けてなる記録用シート、とくに光沢紙、光沢フィルムに対して、カーボンブラックと水とを含む水性顔料分散液をインクジェット方式によって記録する場合に、インクの優れた吐出安定性を保持したまま、印字濃度、耐光性、耐水性のみならず、光沢と耐擦過性についても極めて優れた記録物を与える、インクジェット記録方法を提供することを目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、顔料としてカーボンブラックを含むインクジェット記録液について種々検討した結果、通常のカーボンブラックに比べて小さな一次粒子径、低いストラクチャー、さらに凝集体径の分布が極めて狭い、特定のカーボンブラックを用いることによって、記録液に過剰の樹脂を添加する必要なく、優れた吐出安定性、記録濃度を保持したまま、表面の耐擦過性及び光沢にも極めて優れた記録物が得られることを見出し、本発明に到達した。

【0005】 すなわち本発明の要旨は、カーボンブラッ

クと水とを含有するインクジェット記録液において、該カーボンブラックが、平均一次粒子径が18nm以下、DBP吸油量が120cm³/100g以下、凝集体径が30nm以下であり、かつ凝集体径分布の標準偏差(SD)を凝集体径(Dagg)で割った値(SD/Dagg)が0.4以下であることを特徴とするインクジェット記録液、である。

【0006】つまり、上述のようなカーボンブラックを選定することによって、乾燥後の記録物塗膜中に非常に緻密なカーボンブラックの凝集構造が形成されて、塗膜の強度が向上して表面が平滑になるために耐擦過性、光沢が飛躍的に向上することができたためと考えられる。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明は、特定のカーボンブラックと水とを含む水性顔料分散液を記録液として用いて、インクジェット方式によって記録する記録液に関わる。そして、好ましくはこのような記録液を、支持体上にインク受容層を設けた記録用シートにインクジェット方式で記録することにより、より耐擦性過性、光沢に優れた記録が可能となるのである。

【0008】本発明の水性顔料分散液に用いられるカーボンブラックの製法には特段の制限がなく、アセチレンブラック、チャンネルブラック、ファーンズブラックなどの公知のカーボンブラックを使用することができるが、チャンネルブラック、ファーンズブラックが好ましく、ファーンズブラックが特に好ましい。本発明の水性顔料分散液に用いられるカーボンブラックの平均一次粒子径は18nm以下のものを用いるが、好ましくは16nm以下、更に好ましくは15nm以下が望ましい。平均一次粒子径が小さいほど得られる記録物の耐擦過性、光沢は向上する傾向にあり、上記範囲を外れた場合には、得られる記録物の耐擦過性及び光沢が悪化する。

【0009】カーボンブラックのDBP吸収量は120cm³/100g以下のものを用いるが、好ましくは110cm³/100g以下、更に好ましくは100cm³/100g以下が望ましい。DBP吸収量が120cm³/100gを超える場合には、得られる記録物の耐擦過性、光沢が悪化する。通常、カーボンブラックの一次粒子同士は融着し、ブドウの房状のストラクチャーを形成して存在しており、DBP吸油量とはそのストラクチャーの大きさの程度の指数である。本発明で規定するDBP吸油量は、比較的ストラクチャーの低いカーボンブラックであることを意味する。

【0010】また、カーボンブラックの窒素吸着比表面積が200m²/g以上であるのが好ましく、より好ましくは230m²/g以上、更に好ましくは260m²/g以上であるのがよい。窒素吸着比表面積が200m²/gに満たない場合には、得られる記録物の耐擦過性及び光沢が悪化する恐れがある。また、本発明に係るカー

ボンブラックの揮発分は通常8重量%以下の範囲のものが好ましいが、4重量%以下が特に好ましい。またそのpHは1~14のものが使用できるが、3~11のものが記録液の保存安定性上好ましく、6~9のものが特に好ましい。

【0011】尚、ここでいうカーボンブラックのDBP吸油量とはJIS K6221 A法で測定した値を、窒素吸着比表面積、揮発分とはJIS K6221の方法で測定した値を、平均一次粒子径は電子顕微鏡による算術平均径(数平均)を、pHはカーボンブラック水懸濁液を煮沸後に冷却した泥状物のpH値を指す。本発明に関わるカーボンブラックの凝集体径は30nm以下であって、かつ凝集体径分布の標準偏差(SD)を平均凝集体径(Dagg)で割った値(SD/Dagg)が0.4以下でなければならない。SD/Daggは、好ましくは0.38以下である。SD/Daggが0.4を超えると、得られる記録物の光沢、耐擦過性が著しく悪化する。カーボンブラックに凝集体径が30nm以下であり、かつSD/Daggが0.4以下であるとは、即ち、カーボンブラックの凝集体の大きさが小さく、しかも凝集体の分布が極めてシャープであり、粒の大きさが揃っている状態であることを意味する。このように、本発明では一次粒子径が小さく、低いストラクチャーを有し、さらに凝集体の分布が極めてシャープなカーボンブラックを用いることにより、はじめて優れた効果が達成されるのである。

【0012】なお、本発明におけるカーボンブラックの凝集体径分布とは、透過型電子顕微鏡(TEM)を撮影した際に凝集体同士が重なり合わない程度の濃度で、カーボンブラックをクロロホルム中に十分に希釈分散させた分散液を、コロジオン膜付メッシュ上に展開、乾燥させて撮影したTEM写真(引き延ばし後の倍率3万倍)をスキャナーに入力して、デジタル化した後、コンピュータ画像解析によって抽出された各凝集体の面積と等しい面積を有する円の直径(等面積円径)の分布ををいい、平均凝集体径とは得られた凝集体径分布より求めた算術平均径(数平均値)をいう。以上の如きカーボンブラックの具体例としては、三菱カーボンブラック #9100、#9180(いずれも三菱化学(株)製)等を例示することができる。本発明に用いられるカーボンブラックは粉状品であっても粒状品であってもよい。また本発明の記録液に使用されるカーボンブラックとしては、上記のカーボンブラックを化学的に処理したもの(酸化処理、フッ素化処理等)や、分散剤、界面活性剤などを物理的または化学的に結合させたもの(グラフト化処理、分散剤を分散前にあらかじめ吸着させたもの等)等を使用してもよい。本発明に係る記録液中のカーボンブラックの使用量は、記録液全重量に対し1~20重量%の範囲とするのが良いが、3~10重量%が好ましい。

【0013】本発明に係る水性顔料分散液には、インクジェット記録液として公知の種々の添加剤を使用することができ、例えば、分散剤を用いても良い。使用できる分散剤としては、公知のものであれば特に限定されないが、各種の陰イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤、両性界面活性剤、高分子系分散剤などが挙げられる。得られる記録物の耐擦過性及び光沢が極めて良好になるため、高分子系分散剤が特に好適に用いられる。陰イオン性界面活性剤としては脂肪酸塩類、アルキル硫酸エステル塩類、アルキルベンゼン
10 スルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルスルホコハク酸塩類、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩類、アルキルリン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルアリール硫酸エステル塩類、アルカンスルホン酸塩類、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物類、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル類、N-メチルーN-オレオイルタウリン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩類等が挙げられる。

【0014】非イオン性界面活性剤としては、中でもエチレンオキシド構造又は、プロピレンオキシド構造を有するノニオン性添加剤が保存安定性、印字濃度の点で好ましく、その中でもHLBが9~17であるものが更に好ましい。また中でも、HLBが10~16であるものが特に好ましい。具体的にはポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル類、ポリオキシエチレン誘導体類、エチレンオキシド-プロピレンオキシドブロック共重合体類、ソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸
30 エステル類、グリセリン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル類、グリセリン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンアルキルアミン類などが挙げられる。陽イオン性界面活性剤及び両性界面活性剤としてはアルキルアミン塩類、第4級アンモニウム塩類、アルキルベタイン類、アミノオキシド類が挙げられる。

【0015】高分子系分散剤としては、疎水性官能基及び親水性官能基を共に含む高分子系分散剤が、カーボンブラックの分散安定性、得られる記録物の耐水性、耐擦過性の点で好ましい。本発明に使用される高分子系分散剤としては具体的には、カルボン酸（塩）基、スルホン酸（塩）基及びリン酸（塩）基から選ばれるアニオン性官能基を有するアニオン性高分子を特に好ましく使用することができる。このようなアニオン性高分子の具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、（メタ）アクリル酸の脂肪族炭化水素及び／又は芳香族炭化水素エステル、マレイン酸の脂肪族炭化水素及び／又は芳香族炭化水素エステルなどの疎水性ビニル単量体単位と、
50

（メタ）アクリル酸、マレイン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸など及び／又はこれらの塩等のアニオン性ビニル単量体単位を構成成分として含む水系アクリル樹脂などが好ましく例示される。これらの高分子分散剤は一種のみを用いても良いし、二種以上を併用しても良いし、公知の他の高分子分散剤を併用しても良い。

【0016】以上の如き高分子分散剤として市販されているものとしては、スチレン-アクリル酸系共重合体として、ジョンクリル67、678、680、682、690及び／またはその塩、ジョンクリル52、57、60、62、63、70、354、501、6610（以上ジョンソンポリマー社製）等が具体例として挙げられる。これらの高分子分散剤は樹脂ペレット、溶液、エマルジョン等の形で入手することができる。本発明に使用される高分子系分散剤の重量平均分子量は5万以下であることが吐出安定性上好ましいが、1万5千以下であることがさらに好ましく、1万以下であることが特に好ましい。またこれらのモノ/ジ/トリエタノールアミンなどの有機アミン塩などの形で使用できる。本発明に係る記録液中に含まれる分散剤の添加量は、好ましくはカーボンブラック100重量部に対して1~100重量部、より好ましくは1~70重量部、更に好ましくは5~60重量部である。1重量部未満では得られる記録液の保存安定性が悪化するばかりか、記録物の耐擦過性も不十分となる恐れがある。60重量部を超えると得られる記録液の吐出安定性が悪化する傾向となる。

【0017】本発明の水性顔料分散液では、水を水性媒体として用いるが、水に水溶性有機溶剤を添加して用いるのが好ましい。水溶性有機溶剤としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、1、3-プロパンジオール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール（具体例：和光純薬社製 #200、#300、#400、#4000、#6000）、グリセリン、グリセリンのエチレングリコール付加物（具体例：リポケミカル社製品 Liponic EG-1等）、上記グリコール類のアルキルエーテル類（ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、ポリエチレングリコールモノプロピルエーテル、ポリエチレングリコールモノブチルエーテル、ポリエチレングリコールモノステアリルエーテル等）、N-メチルピロリドン、1、3-ジメチルイミダゾリノン、チオジグリコール、2-ピロリドン、スルホラン、ジメチルスルホキシド、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ネオペンチルアルコール、トリメチロールプロパン、2、

2-ジメチルプロパノール等が挙げられる。

【0018】本発明の水溶性分散液中に含まれる水溶性有機溶剤の使用量は、好ましくは5～30重量%の範囲であるが5～20重量%が更に好ましく、8～20重量%が特に好ましい。本発明の水溶性分散液には、pH調整剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、防腐剤、水溶性樹脂、防霉剤、殺菌剤、キレート樹脂、含窒素化合物などの吐出性改良剤等を必要に応じて添加しても良い。これらのカーボンブラック、分散剤、有機溶剤、添加剤等は、各々種類の物を単独で用いても良いが、場合により二種以上の物を併用することにより、より一層の効果をあげることができる。

【0019】本発明に係る記録液を調製するための分散機としてはボールミル、ロールミル、サンドグラインドミル以外に、メディアを用いずに粉碎処理できるナノマイザー、アルティマイザー等のジェットミルが用いられるが、特にサンドグラインドミル、もしくはメディアに由来する汚染の少ないジェットミルが好ましい。この摩砕、分散処理の後、濾過機あるいは遠心分離機を用いて粗大粒子を除去する。また摩砕、分散処理は高濃度で調製することにより効率的実施できるので、高濃度で調製した処理液を、水性媒体で希釈して記録液の濃度を調整してもよい。

【0020】本発明に係る記録液中に分散されたカーボンブラックの平均分散粒子径は好ましくは200nm以下、より好ましくは150nm以下、更に好ましくは130nm以下であるのがよい。分散粒子径が小さいほど、得られる記録物の印字濃度が向上する傾向となる。平均分散粒子径の分布は標準偏差が70nm以下、好ましくは5～60nm、更に好ましくは10～50nmであることが記録液の保存安定性、吐出安定性、記録濃度の点で好ましい。更にカーボンブラックの最大分散粒子径は5μm以下であることが得られる分散液の保存安定性並びに吐出安定性の面で好ましい。ただし、本発明における記録液中の非水溶性色材の平均分散粒径ならびに分散粒径分布はサブミクロン粒子アナライザーN4S

(Coulter社製品)を用いて、光散乱法によって測定した値とする。本発明で得られた記録液はあらゆるタイプのインクジェット記録方法(オンデマンド方式、コンティニュアス方式、ピエゾ方式、サーマル方式)に使用できる。本発明で用いられる記録用シートとは、紙又は樹脂フィルム等の支持体の少なくとも片面にインク受容層が設けられてなるインクジェット記録シートである。本発明に係る支持体としては、化学パルプ、機械パルプ、古紙パルプ等の木材パルプと従来公知の顔料を主成分として、バインダー及びサイズ剤や定着剤、歩留向上剤、カチオン化剤、紙力増強剤等の各種添加剤を1種以上用いて混合し、長網抄紙機、円網抄紙機、ツインワイヤー抄紙機等の各種装置で製造された原紙、さらに原紙の上にコート層を設けたアート紙、コート紙、キャス

トコート紙などの紙も含まれる。

【0021】また上記原紙上にポリオレフィン等の樹脂層を設けても良いし、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ナイロン、レーヨン、ポリウレタン、ポリエチレンテレフタレートなどの合成樹脂やこれらの混合物のフィルム材や、該合成樹脂を成形したシートへの適用も可能である。これらの支持体は記録目的、記録画像の用途、あるいはインク受容層との密着性などを考慮して、適宜選択される。

【0022】本発明に係る記録シートのインク受容層の構成に特段の制限はないが、一般的にはシリカやアルミナに代表される白色顔料を水溶性高分子を主体とするバインダー樹脂中に分散させたものを支持体の表面に塗布することによって得ることができる。本発明で用いる記録用シートは、受容層を構成する白色顔料の平均粒子径を、本発明に係る記録液中のカーボンブラックの平均分散粒子径で除した値が好ましくは2未満、より好ましくは1.5未満、更に好ましくは1未満であるほうが良い。上記の値が2を超える場合には、白色顔料間の間隙が大きくなり、印字された記録液がインク受容層に浸透する際に、記録液中のカーボンブラックも同時にインク受容層中に浸透してしまい、印字濃度が不十分となる可能性がある。なお、ここでいう白色顔料の平均粒子径とは、記録シート表面の走査型電子顕微鏡写真(引き延ばし後の倍率3万倍)をスキャナーに入力して、デジタル化した後、コンピュータ画像解析によって抽出された各粒子部分の面積と等しい面積を有する円の直径(等面積円径)の分布を算出して求めた算術平均径(数平均)をいう。本発明に関わる記録用シートの受容層を構成する白色顔料の平均粒子径は100nm以下であることが好ましい。

【0023】本発明に係るインク受容層を構成する白色顔料としては、従来公知のいかなる物も用いることができる。例えば軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、珪藻土、珪酸カルシウム、合成非晶質シリカ、水酸化アルミニウム、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、水酸化マグネシウム、アルミナゾル、ヒュームドシリカ、コロイダルシリカ等を挙げることができ、さらに、酸化アルミニウム水和物、酸化ジルコニウム水和物、酸化スズ水和物等の金属酸化水和物からなるカチオン変性剤で被覆されたコロイダルシリカを用いることもできる。これらの白色顔料は1種で用いても良いし、2種以上を併用して用いても良い。

【0024】白色顔料と共にインク受容層を構成するバインダーとして、例えばポリビニルアルコール、酢酸ビニル、酸化澱粉、エーテル化澱粉、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース

誘導体、カゼイン、ゼラチン、大豆蛋白、シリル変性ポリビニルアルコール等や、無水マレイン酸樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体などの共役ジエン系重合ラテックス類、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルの重合体及び共重合体、アクリル酸及びメタクリル酸の重合体及び共重合体などのアクリル系重合ラテックス類、エチレン酢酸ビニル共重合体などのビニル系重合ラテックス類、あるいはこれらの各種重合体のカルボキシル基などの官能基含有単量体による官能基変性重合ラテックス類、メラミン樹脂、尿素樹脂等の熱硬化性合成樹脂系などの水性バインダー類、ポリメチルメタクリレート、ポリウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルブチラル、アルキッド樹脂等の合成樹脂系バインダーを例示することができる。これらのバインダーは1種のみ用いても良い、2種以上を併用して用いても良い。

【0025】また、染料、顔料などの色材を定着する目的で従来公知のカチオン性有機物質を特段の制限なく併用することができる。このようなカチオン性有機物質の具体例としては、4級アンモニウム塩、アルキルアミン等のアミン類やアミド類を例示することができる。このようなカチオン性残基を側鎖に有する高分子もカチオン性有機物質として使用することができる。更に記録用シートのインク受容層へのその他の添加剤として、顔料分散剤、増粘剤、流動性改良剤、消泡剤、抑泡剤、離型剤、発泡剤、浸透剤、着色染料、着色顔料、蛍光増白剤、酸化防止剤、防腐剤、防カビ剤、耐水化剤、湿潤紙力増強剤等を適宜配合することもできる。

【0026】本発明の記録用シートのインク受理層を塗工及び含浸する方法は、各種ブレードコータ、ロールコータ、エアナイフコータ、バーコータ、ロッドブレードコータ、カーテンコータ、ショートドウェルコータ、サイズプレスなどの各種装置を用いることができる。

【0027】本発明で用いられる記録用シートのインク受容層は多孔質層を形成しているのが好ましく、該多孔質層の平均細孔径を、本発明に係る記録液中のカーボンブラックの平均分散粒子径で除した値が2未満、より好ましくは1.5未満、更に好ましくは1未満であるものが好ましい。多孔質層の平均細孔径を記録液中のカーボンブラックの分散粒子径で除した値が2を超える場合には、印字された記録液がインク受容層に浸透する際に、記録液中のカーボンブラックも同時にインク受容層中に浸透してしまい、シート上に色素が残らないために印字濃度が不十分となる可能性がある。ここでいう平均細孔径とは、記録シート表面の走査型電子顕微鏡写真（引き延ばし後の倍率3万倍）をスキャナーに入力して、デジタル化した後、コンピュータ画像解析によって抽出された各空隙部分の面積と等しい面積を有する円の直径（等面積円径）の分布を算出して求めた、算術平均径（数平

均）をいう。

【0028】本発明は表面に光沢を有する記録用シートに記録する場合にとくに有用であり、記録用シート表面の60°における光沢度は10グロスユニット以上、好ましくは30グロスユニット以上であることが好ましい。かかる記録用シートに対して本発明のインクジェット記録液を適用した場合、きわめて光沢の良好な記録物が得られる。ここでいう光沢度とは、独ビッカーガードナー社製ヘイズーグロスリフレクトメータを用いて測定したDIN 67 530（ドイツ工業規格）に従い、色ガラス標準板での反射指数1.567を100グロスユニットとして表された値を言う。

【0029】このような記録用シートとしては、上記のような条件を満足する市販のインクジェット記録用の光沢紙であれば、特に制限なく用いることができるが、例えばセイコーエプソン社製インクジェット記録用光沢フィルム MJA4SP6、キャノン社製 プロフェッショナルフォトペーパーPR101、同社製 フォト光沢フィルムHG201等を挙げることができる。

【0030】

【実施例】以下本発明を実施例によって更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限りこれらの実施例に限定されるものではない。尚、以下の実施例において「部」及び「%」は重量基準である。

（カーボンブラックの製造例）カーボンブラックはNa、Ca、Sの少ない原料油を使用し、反応停止水にイオン交換樹脂で処理した水を使用した以外は、通常のオイルファーネス法に則って製造した。得られたカーボンブラックの物性値を第1表に示す。

【0031】ここで、カーボンブラックの凝集体径分布は以下のようにして測定した。試験管にクロロホルムと僅かに着色する程度の極少量のカーボンブラックを入れ、超音波分散器（広帯域超音波発生装置USV-500V、超音波工業（株）製）を用いて、200kHzの振動子によって出力400Wで10分間分散させた。この分散液をコロジオン膜付メッシュ（200メッシュ、日新EMI（株）製）上に滴下、乾燥させて、透過型電子顕微鏡（日立製作所（株）製 H7000、加速電圧100kV）にて電子顕微鏡写真を撮影した。得られたTEM写真（引き伸ばし後の倍率15万倍）をスキャナ（セイコーエプソン社製GT-9500型、解像度200DPI）に入力してデジタル化した後、1624×2334画素の画像を4分割し、画像解析システム「MINS」（三菱化学社製）に入力してコンピュータ画像処理することにより行った。自動抽出された各凝集体の面積と等しい面積を有する円の直径（等面積円径）の分布及び算術平均径（数平均）を求めて、各々凝集体径分布及び平均凝集体径とした。

実施例1

（記録液の調製）

【0032】

記録液の組成

カーボンブラック A	2.10
ジョンクリル679のアンモニウム塩*	0.63 (固形分として)
ジエチレングリコール	1.05
イオン交換水	17.22
合計	21.00

(* ジョンソンポリマー (株) 製、スチレン-アクリル酸系共重合体

酸価215、重量平均分子量8500)

上記の各成分を円筒形のステンレス容器に取り、平均 0.5mm径のジルコニアビーズ74.5gと共にサンドグラインダーを用いて11時間分散処理を行った。得られた液に、ジエチレングリコールモノブチルエーテル (DEGB) 3.5部とイオン交換水10.5部をさらに加えた。この液をNo.5Cの濾紙を用いて加圧濾過し、ここで得られた液を記録液とした。

(分散粒径分布測定) 得られた記録液をイオン交換水で希釈して粒度分布計 (粒子アナライザー N4S (Coulter 社製品)) にて分散粒径分布測定を行った。

【表2】測定条件

Temperature = 25 degree

Viscosity = 0.894 cP

Refractive Index = 1.333

Angle = 90.0 degrees

Sample Time = 13.5 micro-sec

Pre-scale = 2

Run Time = 60 seconds

上記測定条件にて測定したときの3回の測定の平均値を記録液の平均分散粒径の値とした。実施例1で得られた記録液の平均分散粒径は123nmであった。

(吐出試験) インクジェットプリンタ (セイコーエプソン社製) を用いて、上記実施例に記された方法で得られた記録液の印字試験を行った。記録用シートとしてインクジェット記録用光沢フィルム MJ A4SP6 (セイコーエプソン社製) を用いた。吐出試験の結果は以下のように分類し、下記表2表に示す。

○… 目詰まりなど無く安定でかつ良好な吐出性を示し、良好な印字物が得られた。

△… 若干のノズル詰まりが発生し、印字物にかすれがみられた。

×… ノズル詰まりが発生し、インクの吐出ができなかった。

(記録用シートの平均細孔径、白色顔料の平均粒子径の測定) 記録用シートを構成するインク受容層の平均細孔径及び白色顔料の平均粒子径の定量は、記録シート表面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真 (引き伸ばし後の倍率3万倍) をスキャナ (セイコーエプソン社製GT-9500型) に入力して、デジタル化した後、画像解析システム「MINS」 (三菱化学社製) を用いてコンピュータ画像処理することにより行った。MINSにより自

【表1】

使用量 (部)

2.10
0.63 (固形分として)
1.05
17.22
21.00

動抽出された各空隙部分及び各白色顔料粒子の面積と等しい面積を有する円の直径 (等面積円径) の分布の算術平均径 (数平均) を求めて、各々インク受容層の平均細孔径及び白色顔料の平均粒子径とした。インクジェット記録用光沢フィルム MJ A4SP6 (セイコーエプソン社製) を構成するインク受容層の平均細孔径は30nm、インク受容層に含まれる白色顔料粒子の平均粒子径は50nmであった。

(印字濃度評価) 上記の印字試験で得た印字物の濃度をマクベス反射濃度計 (RD914) を用いて測定した。

結果は下記第2表に示した。数値が大きいほど印字濃度が良好であることを示す。

(光沢評価) 上記の印字試験で得た印字物の光沢値 (単位: グロスユニット) を、ヘイズ-グロスリフレクトメータ (独ビッカーガードナー社製) を用いて測定し、DIN67530 (ドイツ工業規格) により、黒色ガラス標準板での反射指数1.567を100グロスユニットとした値を示した。印字部の表面光沢値は反射角20°における値を用い、結果を下記第2表に示した。数値が大きいほど光沢が良好であることを示す。なお、印字試験に用いたインクジェット記録用光沢フィルム MJ A4SP6 (非印字部) の表面光沢値を反射角60°における光沢値で以って評価したところ、48グロスユニットであった。

【0033】 (耐擦過性試験) 耐擦過性の指標として、上記の印字試験で得た「MJ A4SP6」印字物の印字面を金属性のヘラで擦り、印字面の剥離の有無を目視評価した。結果は以下のように分類し下記第2表に示した。

【0034】

○… 印字面の剥離はなく、耐擦過性は優良である。

△… 印字面の剥離はほとんどなく、耐擦過性は良好である。

×… 印字面が剥離して実用上問題があり、耐擦過性は不良である。

実施例2

実施例1で用いたカーボンブラックAを用いる代わりに、下記第1表に記載の物性を有するカーボンブラックBを用いる以外は実施例1と同様の方法で記録液を調製し、同様に印字評価を行った。結果は下記第2表に示した。

実施例3

実施例1の記録液組成と同じで、分散時間を延長することにより、平均分散粒子径を更に小さくした以外は実施例と同様の方法で記録液を調整し、同様に印字評価を行った。結果は下記第1、2表に示した。

【0035】比較例1～2

実施例1でカーボンブラックAを用いる代わりに、下記第1表に記載の物性を有するカーボンブラックC～Dを用いた以外は実施例1と同様の方法で記録液を調製し、同様に印字評価を行った。結果は下記第2表に示した。

【0036】第1表、第2表より、本発明に係る実施例1～3では、平均一次粒子径が極めて小さく、DBP吸収量が非常に低く、凝集体径分布の極めてシャープなカーボンブラックを用いたことによって、得られた記録液が優れた吐出性を有すると同時に、特定のインク受容層を有するインクジェット記録シートにインクジェット記

第1表

	平均一次粒子径 [nm]	DBP吸収量 [mL/100g]	pH	窒素吸着 比表面積 [m ² /g]	標準偏差 SD	凝集体径 分布 Dagg	SD/Dagg
カーボンブラックA	12	86	8.0	350	9.3	25	0.37
カーボンブラックB	12	96	8.1	410	8.4	24	0.35
カーボンブラックC	14	147	7.3	290	21	55	0.38
カーボンブラックD	18	133	6.3	150	62	83	0.75

録した際に、耐擦過性、光沢、印字濃度に極めて優れた記録物が得られることがわかる。一方、平均一次粒子径及び／又はDBP吸収量が本発明の範囲外にあるカーボンブラックを用いた記録液を用いて記録した場合には、得られる記録物の光沢、耐擦過性が極めて悪化していることがわかる（比較例1～2）。

【0037】

【発明の効果】本発明によれば、吐出安定性に優れたインクジェット記録液を用いて特定のインク受容層を備えた記録シートに印字した際に、良好な印字濃度、インクの吐出性を保持したまま、光沢、耐擦過性にも極めて優れた印字物を得ることが可能となるインクジェット記録方法を提供することができ、その産業上の利用価値は極めて高い。

【0038】

【表3】

【0039】

第2表

	分散粒子径 [nm]	吐出性	印字濃度	光沢 (グロスユニット)	細孔径 /CB分散粒子径	白色顔料粒子径 /CB分散粒子径	耐擦過性
実施例1	123	○	2.57	128	0.24	0.41	○
実施例2	116	○	2.60	111	0.26	0.43	○
実施例3	74	○	2.72	112	0.41	0.68	○
比較例1	139	○	2.44	41	0.22	0.36	×
比較例2	161	○	2.24	54	0.19	0.31	×

【表4】

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

C 0 9 C 3/10

C 0 9 D 11/00

識別記号

F I

C 0 9 D 11/00

B 4 1 J 3/04

テーマコード (参考)

1 0 1 Y

(72)発明者 久 英之

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市事業所内

F ターム(参考) 2C056 EA13 FC01 FC06
2H086 BA15 BA33 BA41 BA45 BA55
BA59 BA60
4J037 AA02 CC13 CC16 CC17 DD05
DD17 DD24 EE43 FF15
4J039 AD03 AD09 AD10 AD12 AD14
BA04 BE01 BE22 CA06 EA33
EA35 EA36 EA38 EA44 FA02
GA24